

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-253926

(P2002-253926A)

(43) 公開日 平成14年9月10日 (2002. 9. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 D 53/50		B 0 1 J 20/20	F 4 D 0 0 2
53/81		20/30	4 G 0 6 6
53/34	Z A B	B 0 1 D 53/34	1 2 3 B
53/56			Z A B
B 0 1 J 20/20			1 2 9 A
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-57846 (P2001-57846)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001. 3. 2)

(71) 出願人 396024808

株式会社ニッコープラント

大阪府箕面市小野原東4丁目37番1号

(72) 発明者 天野 成一

兵庫県川西市緑台4丁目8番地30

(72) 発明者 相部 紀夫

東京都中野区本町4丁目38番25-603号

(74) 代理人 100071973

弁理士 谷 良隆

Fターム (参考) 4D002 AA02 AA12 AC01 AC10 BA03

BA04 DA01 DA07 DA35 DA51

DA52 DA59 EA09

4G066 AA05B AA13D AA14D AA52D

AA80D BA07 GA11

(54) 【発明の名称】 ガスの処理法

(57) 【要約】

【課題】 排ガスや大気中に含まれる硫黄酸化物や窒素酸化物を長期に亘り、効率的に除去する方法の提供。

【解決方法】 硫黄硫化物または窒素硫化物を含有するガスをハニカム状活性炭と接触させ、且つ間欠的または連続的に水性媒体を該ハニカム状活性炭に接触させることにより前記課題を解決した。

【特許請求の範囲】

【請求項1】硫黄酸化物または窒素酸化物を含有するガスをハニカム状活性炭と接触させ、且つ間欠的にまたは連続的に水性媒体を該ハニカム状活性炭に接触させるガスの処理法。

【請求項2】硫黄酸化物または窒素酸化物を含有するガスにオゾンまたはアンモニアを共存させる請求項1記載のガスの処理法。

【請求項3】水性媒体が、アルカリ水溶液である請求項1記載のガスの処理法。

【請求項4】水性媒体が、過酸化水素水である請求項1記載のガスの処理法。

【請求項5】水性媒体が、微生物を含有するものである請求項1記載のガスの処理法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、燃焼ガス等に含まれる硫黄酸化物（いわゆる SO_x ）または窒素酸化物（いわゆる NO_x ）を長期に亘り効率よく除去するガスの処理法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、燃焼ガス、工場排ガスなどに含まれる硫黄酸化物や窒素酸化物は、薬液による洗浄法、粒状活性炭による吸着法、アンモニア還元法などによって除去されている。しかし、薬液法は、効率が悪く、かつ廃液の処理に問題がある。粒状活性炭による吸着法は、活性炭の硫黄酸化物や窒素酸化物に対する吸着容量が小さく、従って頻繁に活性炭を入れ替える必要があり、また活性炭が濡れると、ガスが偏流して十分な性能が発揮できない。触媒を用いてアンモニアで窒素酸化物を還元する方法は、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ の加熱が必要であり、また硫黄酸化物は除去できない

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ハニカム状活性炭を用いて、硫黄酸化物や窒素酸化物を効率よく且つ、長期に亘って除去し、しかも後処理も簡単な硫黄酸化物や窒素酸化物の処理法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、硫黄酸化物または窒素酸化物を含有するガスをハニカム状活性炭と接触させ、間欠的にまたは連続的に水性媒体を該ハニカム状活性炭に接触させることによって、長期に亘って連続的に硫黄酸化物または窒素酸化物ガスを効率よく除去しうることを見いだした。また、硫黄酸化物または窒素酸化物を含有するガスにオゾンやアンモニアを共存させることにより硫黄酸化物または窒素酸化物の除去が一層向上すること、さらに、水性媒体にアルカリ物質、過酸化水素、酸化能を有する微生物を加えることによって

も、除去効率が高められることを突き止めた。これらの地検を基にさらに検討を重ね、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、（1）硫黄酸化物または窒素酸化物を含有するガスをハニカム状活性炭と接触させ、且つ間欠的にまたは連続的に水性媒体を該ハニカム状活性炭に接触させるガスの処理法、（2）硫黄酸化物または窒素酸化物を含有するガスにオゾンまたはアンモニアを共存させる（1）のガスの処理法、（3）水性媒体が、アルカリ水溶液である（1）のガスの処理法、（4）水性媒体が、過酸化水素水である（1）のガスの処理法、および（5）水性媒体が、微生物を含有するものである（1）のガスの処理法、である。

【0005】

【発明の実施の形態】硫黄酸化物や窒素酸化物は、主として石油や石炭を燃焼させる際に発生するもので、火力発電所、各種内燃機関、ボイラー、自動車などから排出される。本発明のハニカム状活性炭の原料は、特に限定されないが、例えば木粉、椰子殻などの植物原料、無煙炭、石油ピッチ、コークスなどの化石系原料、フェノール樹脂、酢酸ビニール樹脂等の各種合成樹脂原料があげられる。これらの活性炭原料は、例えば、固定床、移動床で炭化・賦活される。賦活には、例えば、水蒸気、塩化水素、一酸化炭素、二酸化炭素、酸素などを用いるガス賦活、アルカリ、酸又は塩化亜鉛などを用いる薬品賦活等があげられるが、そのいずれによって賦活されたものでよい。ハニカム状活性炭は、種々の方法、たとえば、（a）活性炭原料の粉末とバインダーとを必要により添加剤とを水と共に練合し、ハニカム状に成型した後、炭化・賦活し、必要により酸や水などで脱灰処理する方法、（b）粉末状活性炭とバインダーと、必要により、添加剤とを水とともに練合し、ハニカム状に成型し、必要に応じて、乾燥および／または焼成する方法などで得ることができる。前記バインダーとしては、ハニカム状活性炭の製造方法に応じて、有機系バインダーおよび無機系バインダーから選択できる。有機系バインダーとしては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、タール、ピッチなどが例示できる。無機系バインダーには、例えば、木節粘土、活性白土などの粘土鉱物、シリカ、アルミナなどが含まれる。これらのバインダーは、単独または二種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、成型助剤として、例えば、多糖類、セルロース誘導体、天然樹脂、界面活性剤などが使用できる。ハニカム状活性炭の炭素含有量は、特に制限されないが、例えば、30%以上が好ましい。本発明で用いられるハニカム状活性炭の比表面積は、例えば、 $100\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは、 $200\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ である。ハニカム状活性炭のセル数は、例えば、 $20\sim 1000\text{個}/\text{in}^2$ 、好ましくは、 $50\sim 1000\text{個}/\text{in}^2$ である。ハニカム状活性炭の横断面の開口率は硫黄酸化物や窒素酸化物の除去効率を損なわず、圧力損失の増加を抑制できる範

冊、例えば、50～80%、好ましくは、55～75%程度である。

【0006】ハニカム状活性炭層に硫黄酸化物や窒素酸化物を含有するガスを接触させる場合のガスの線流速は、0.1～1.0m/秒、好ましくは、0.15～5.0m/秒で、空間速度は、500～500,000/時、好ましくは、1,000～200,000/時である。ハニカム状活性炭層に対する水性媒体の量は、ハニカム状活性炭の体積1リットル当たり、少なくとも1ml/分である。ガスの流れ方向と散水方向は、向流または並流のいずれであってもよい。散水方向は、通常下向流である。なお、散水は、連続的、又は間欠的のいずれであってもよい。ハニカム状活性炭に接触させる水性媒体としては、水でよいが、水にアルカリ、過酸化水素、微生物等を加えたものがより好ましい。アルカリとしては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどがあげられ0.001～3.0重量%程度の溶液として用いられる。過酸化水素は0.001～1.0重量%溶液となるように添加される。水性媒体の温度は通常0～90℃、好ましくは10～60℃である。水性媒体中のアルカリ量、過酸化水素量は、ガス中の硫黄酸化物や窒素酸化物の量に対して当量以上あればよい。微生物は硫黄酸化物や窒素酸化物を硫酸態や硝酸態に変化させる能力を有する微生物であればよく、例えば、硝化バクテリアなど自然界に通常存在するものが挙げられる。また、ガスに添加するオゾン量、アンモニア量もガス中の硫黄酸化物や窒素酸化物に対して化学的に当量以上あればよい。ハニカム状活性炭に散布して、流下した水性媒体は、きわめて低濃度の硫酸、硝酸又は、それらの塩を含んでいるが、必要により中和して、下水に流すことができる。

【0007】

【実施例】以下に実施例、実験例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はそれらによって限定されるものではない。

【0008】実施例1

比表面積900m²/g、セル数300個/in²、直径40mmφ、高さ20mm、開口率70%のハニカム状活性炭を内径40mmφのカラムに400mm高となるように積層し、このカラムを2本用意した。これらのカラムに次のようなガスをガス線流速0.5m/秒、温度*

*25℃で流通した。

カラムNo. 1: SO₂ 5ppm

カラムNo. 2: SO₂ 5ppm および NH₃, 10ppm

カラムNo. 1では、ガス流通50時間後、SO₂ がリークし始めたので、ハニカム状活性炭層の上部から40℃の温水250mlを10分間かけて均一に散水した。この操作によってSO₂ 除去能が回復し、SO₂ のリークが止まった。また、この操作を繰り返すことによって、SO₂ を1ヶ月以上連続的に除去できた。カラムNo. 2は、アンモニア共存のため、カラムNo. 1に比べて、SO₂ 除去性能が良好であった。しかし、ガス流通100時間後、SO₂ がリークし始めたので、カラムNo. 1と同様に250mlの温水を10分間かけて散布した結果、SO₂ 除去能が回復し、SO₂ のリークが止まった。この48時間毎に同様の散水操作を繰り返すことによって、SO₂ を1ヶ月以上連続的に除去できた。

【0009】実施例2

実施例1と同様のBET比表面積900mm²/gのハニカム状活性炭を40mmφのカラムに800mm積層したカラムを4本用意した。これらのカラムに次ぎに示すガスを25℃でガス線流速0.5m/秒で流通してそれぞれNO_xの除去率を測定した。

カラムNo. 3: NO 2ppm含有の大気

カラムNo. 4: NO 2ppmおよびO₃ 2ppm含有の大気

カラムNo. 5: NO₂ 2ppm およびNH₃ 2ppm含有の大気

カラムNo. 6: NO 2ppm、O₃ 2ppmおよびNH₃ 2ppm含有の大気

カラムNo. 3は、ガス流通開始後10時間目NO_x除去率が35%に低下したので、後の実験を中止した。カラムNo. 4、5および6については、NO_xの除去率が80%以上になった122時間目および152時間目に、ハニカム状活性炭層の上部から40℃の温水500mlを20分間かけて均一に散布した。この操作によってNO_xの除去性能が回復した。その結果を〔表1〕に示した。

【0010】

【表1】

カラムNo.	各時間におけるNO _x の除去率(%)							
	30時間	60時間	90時間	120時間	150時間	180時間	210時間	240時間
4	95	88	83	79	93	89	82	78
5	97	91	88	84	78	97	90	88
6	98	90	89	84	79	97	88	86

〔表1〕から、NO_xを含むガスに、オゾン、アンモニア、オゾンとアンモニアを共存させることによりNO_x除去率が高まり、またハニカム状活性炭に温水を散布することにより、低下したNO_x除去率が回復することが明らかである。

【0011】実施例3

実施例1と同様の比表面積900mm²/gのハニカム状活性炭を40mmφのカラムに800mm積層したものを4本用意した。これらカラムのそれぞれにNO₂を2ppm含有する大気(25℃、相対湿度85%)をガ

ス線流速0.5m/秒で流通してそれぞれについてNO_xの除去率を測定した。

カラムNo. 7:そのまま

カラムNo. 8:100時間毎に0.1規定のNaOH 250mlをハニカム状活性炭層の上部から10分間かけて均一に散布した。

カラムNo. 9:100時間毎にマレイン酸プラント排水の活性汚泥処理槽の微生物を含む濾過水250mlを*

*ハニカム状活性炭層の上部から10分間かけて均一に散布した。

カラムNo. 10:100時間毎に過酸化水素870mg/l含有の水溶液を1.5ml/分の流量でハニカム状活性炭層の上部から連続的に均一に散布した。

【0012】

【表2】

カラムNo.	各時間におけるNO _x の除去率(%)							
	30時間	60時間	80時間	120時間	150時間	180時間	210時間	240時間
7	88	83	77	73	60	56	47	35
8	86	83	75	89	87	83	90	85
9	97	82	77	88	87	87	91	89
10	99	97	96	96	98	97	98	97

【表2】から明らかなように、散布水にアルカリ物質(NaOH)、微生物または過酸化水素を加えておくことにより、NO_x除去率が向上し、除去能が長期に亘り持続した。

※【0013】

【発明の効果】本発明によれば、排ガスや大気中に含まれる硫黄酸化物および/または窒素酸化物を長期に亘り、効率的に除去することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

7-コード(参考)

B 0 1 J 20/30